第30卷 第5期
2016年5月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 5
May 2016

不同钙源对地聚合物反应机制的影响研究*

郭晓潞[1,2] 施惠生[1,2] 夏 明[2]

1. 同济大学先进土木工程材料教育部重点实验室 上海 201804
2. 同济大学材料科学与工程学院 上海 201804

摘 要 在地聚合物体系中, 反应产物会随原材料化学组成与激发条件的不同产生巨大差异, 钙掺杂地聚合物的反应机理、产物组成与结构更为复杂。试验采用5种外加晶体钙源和2种非晶体外加钙源以不同比例与偏高岭土复掺制备地聚合物, 研究了外加钙源对地聚合物性能和反应机制的影响。研究表明: 外加钙源中Si、Al的溶出量与钙源的结构有关, Si和Al的溶出量之间存在很强的正相关性, 而Ca与Si、Al的溶出量之间不存在相关性。外加钙源会降低偏高龄土基地聚合物体系的抗压强度, 掺杂非晶体钙源地聚合物的抗压强度均大于掺杂晶体钙源的。外加钙源中Ca的溶出量与抗压强度之间存在负相关性。本研究为拓宽地聚合物原材料的来源和资源化利用含钙工业固体废弃物研制复合地聚合物提供了理论和试验依据。

关键词 无机非金属材料, 地聚合物, 钙, 偏高岭土, 粉煤灰, 矿渣

分类号 TQ172 文章编号 1005-3093(2016)05-0348-07

Effect of Different Calcium Resouces on Reaction Mechanism of Geopolymer

GUO Xiaolu[1,2**] SHI Huisheng[1,2] XIA Ming[2]

1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51478328.

Manuscript received September 30, 2015; in revised form November 29, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)69582144, E-mail: guoxiaolu@tongji.edu.cn

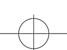
ABSTRACT The reaction products of a system of geopolymer could be great different due to the variation of the chemical composition of raw materials and the activated conditions. In the system of geopolymer containing calcium, the reaction mechanism, composition of products, and their structures could be more complex. Metakaolin (MK)-based geopolymer was prepared from metakaolin with different amount of five kinds of crystal calcium resources and two kinds of non-crystal calcium sources. The effect of calcium resource on the performance and reaction mechanism of the geopolymer was then systematically studied. The result showed that the dissolution of Si and Al related to the structure of the calcium resources and had a strong positive correlation, but no clear relationship with Ca. The compressive strength of MK-based geopolymer could decrease by addition of calcium resources. The compressive strength of geopolymer with non-crystal calcium resource was higher than that with crystal one. The dessolved amount of calcium from the calcium resource had a negative connection with the compressive strength. It provided the theoretical and experimental base for broadening the raw material resources of geopolymer system, and for utilization of industrial solid wastes containing calcium.

KEY WORDS Inorganic non-metallic materials, geopolymer, calcium, metakaolin, fly ash, slag

在地聚合物(Geopolymer)材料中, 地聚合反应的主要产物会随原材料化学组成与激发条件的不同产生巨大差异, 处置利用固体废弃物研制地聚合物材料为地聚合物的制造、开发和利用带来了革命性的变化。

地聚合物是硅铝质无机原料通过矿物聚缩而生成的一种无定形三维网状无机聚合物。然而, 采用工业固体废弃物[1-5](如粉煤灰、钢渣、矿渣等)作为地聚合物的硅铝原材料后, 便在体系中引入了钙组分[6-9], 这使得地聚合物由传统的Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O四元体系转变成了Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-CaO-H_2O

* 国家自然科学基金51478328资助。
2015年9月30日收到初稿; 2015年11月29日收到修改稿。
本文联系人: 郭晓潞
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.558



五元体系, 这种转变使得地聚合反应的机理、产物的组成与结构更为复杂[10, 11]。

本文采用在无钙地聚合物体系(偏高岭土基地聚合物)中掺入钙组分的方法, 对比研究了不同钙质组分对地聚合反应的影响。本文选取了5种不同晶体结构的含钙硅酸盐和2种含非晶体钙质组分的原材料分别作为外加钙源, 以不同比例与偏高岭土复掺制备地聚合物。研究了外加钙源对地聚合物体系性能的影响, 并探讨了不同钙源组分对地聚合反应的影响机制, 拟为拓宽地聚合物原材料的来源提供理论和实验依据。

1 实验方法

1.1 实验用原材料

本实验采用的偏高岭土(MK)比表面积1300 m^2/kg。采用模数为1.5的水玻璃为化学激发剂制备MK基地聚合物。

分别采用高钙粉煤灰(CFA)和矿渣微粉(SL)作为含非晶体钙质组分的外加钙源; CFA来自于上海某电厂, 比表面积410 m^2/kg, 烧失量1.72%。SL来自某钢铁公司, 比表面积446 m^2/kg; 化学组成见表1。

此外, 本试验还采用5种含钙硅酸盐矿物作为含不同晶体结构的外加晶体钙源。硅灰石(WOL)为单链结构硅酸盐, 阳起石(ACT)为双链结构硅酸盐, 符山石(VES)为岛状结构硅酸盐, 钙长石(ANO)为架状结构硅酸盐, 葡萄石(PRE)为层状结构硅酸盐。它们来自广东某矿石厂, 原材料经破碎后磨细控制比表面积为400 m^2/kg, 各原材料的基本性质见表2, 主要化学成分见表3。

表1 偏高岭土、粉煤灰、矿渣粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of MK, CFA and SL (%, mass fraction)

Composition	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Fe_2O_3	Others
Metakaolin（MK）	0.23	0.03	43.80	53.00	0.19	0.02	0.43	2.22
High-calcium fly ash (CFA)	1.28	1.85	22.00	50.30	3.42	11.30	7.10	2.74
Slag powder（SL）	-	8.58	14.95	33.26	-	40.65	1.07	1.49

表2 含钙硅酸盐矿物的基本性质

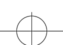
Table 2 Basic properties of silicate minerals containing calcium

Minerals	Crystalline state	Structure	Ideal chemical composition	Density /g•cm^{-3}	Mohs hardness
Wollastonite (WOL)	crystal	single stranded	$CaSiO_3$	2.9	5
Actinolite (ACT)	crystal	double strands	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$	3.2	5.7
Vesuvianite (VES)	crystal	island structure	$Ca_{19}Al_{11}Mg_2Si_{18}O_{69}(OH)_9$	3.4	6.5
Anorthite (ANO)	crystal	frame shaped structure	$CaAl_2Si_2O_8$	2.7	6.3
Prehnite (PRE)	crystal	layered	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$	2.9	6.3

表3 含钙硅酸盐矿物的化学组成

Table 3 Chemical composition of silicate minerals containing calcium (%, mass fraction)

Minerals	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	NaO	K_2O
Wollastonite (WOL)	48.7	48.4	0.02	0.13	0.32	0.01	0.20
Actinolite (ACT)	28.1	36.1	0.60	2.37	14.23	0.05	0.03
Vesuvianite (VES)	36.9	37.1	18.0	1.88	2.46	0.02	0.04
Anorthite (ANO)	24.5	35.7	22.0	0.61	0.45	0.03	0.07
Prehnite (PRE)	27.4	42.5	20.8	3.73	-	0.01	0.09



1.2 实验过程

分别将偏高岭土和上述7种外加钙源溶入10 mol/L的NaOH溶液中反应24 h, 钙源质量(g)∶NaOH溶液体积(mL)=1∶4, 将浸出液离心分离并用0.2 μm滤纸过滤, 用10%的HCl溶液稀释滤液至中性。随后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定滤液中钙、硅和铝的浓度。

试验时控制外加钙源(CS)与偏高岭土的质量比分别是CS/(MK+CS)=0.2和0.4。试验用激发剂为复合激发剂, 由10 mol/L的NaOH溶液调节水玻璃(固含量质量分数为42.7%, 初始模数为2.32)而获得的模数为1.5的复合化学激发剂。激发剂掺量为偏高岭土质量与外加钙源(CS)质量之和的115.6%。将这些试样分别拌制成浆体, 成型20 mm×20 mm×20 mm的地聚合物试件, 在(20±1)℃, 相对湿度为(95±1)%下进行养护至设定龄期后, 进行地聚合物抗压强度的测试。采用DX-5A型X射线衍射仪(XRD)对地聚合物进行物相分析。测试参数为: 铜靶, *Kα*辐射, 波长为0.15406 nm。扫描速度10°/min, 起始角度5°, 终止角度70°。

2 结果与讨论

2.1 外加钙源在NaOH溶液中的溶出特性

表4为偏高岭土和外加钙源材料在10 mol/L的NaOH溶液中溶出24 h后, Ca、Si和Al溶出浓度。

众多研究表明[12-14], 在地聚合反应的初始阶段, 硅铝原材料中Si与Al的溶解控制着反应的进行。地聚合物中无定型凝胶的形成一方面取决于硅铝原材料中可溶性硅、铝四面体的含量, 另一方面取决于硅四面体和铝四面体在碱性溶液中的溶出程度。可溶性钙质组分的引入使反应变得更加复杂。钙组分在其中可能发生2种反应[11]: (1)生成氢氧化钙, 同时降低硅组分和铝组分的溶出速率; (2)与溶解的硅组分和铝组分发生反应, 生成反应产物。因此, 硅组分、铝组分和钙组分之间相互作用对最终产物的特性有着重要影响。

表4 钙源在NaOH溶液中溶解24 h后的Ca、Si、Al溶出浓度

Table 4 Concentration of Ca, Si and Al from calcium resources in NaOH for 24 h (mg/L)

Minerals	Ca	Si	Al
Metakaolin (MK)	3.42	3159.00	3650.00
High-calcium fly ash (CFA)	8.12	1247.27	622.01
Slag powder (SL)	6.81	1012.59	511.77
Wollastonite (WOL)	164.25	727.86	3.13
Actinolite (ACT)	64.05	729.33	4.59
Vesuvianite (VES)	38.63	806.00	40.85
Anorthite (ANO)	11.66	1837.33	353.27
Prehnite (PRE)	40.79	1953.75	496.81

从表4中可以看出, 外加钙源的Si的溶出量远大于Al的溶出量; 而偏高岭土却相反, 这与铝组分在偏高岭土中的含量和存在形式有关[15]。

在5种晶体钙源中, 葡萄石(层状结构)与钙长石(架状结构)的Si、Al溶出量最大, 具有岛状结构的符山石Si、Al溶出量居于次位, 阳起石(双链结构)和硅灰石(单链结构)Si、Al溶出量最低。由此可知, Si、Al的溶出与晶体钙钙源的结构有关。

对于具有框架结构的硅酸盐矿物(如葡萄石、钙长石和符山石), 各离子的溶出顺序为[16]: 首先溶出的是非骨架离子, 随后是Si-O-Al结构中的Al, 最后溶出的是体系中剩下的Si。采用Pearson相关分析法对Si、Al溶出量的相关性进行了分析, 由表5可知二者之间存在很强的正相关性[13]。

对于两种链状结构的硅酸盐矿物(硅灰石和阳起石), Si的溶出量在5种晶体钙源中是最低的, 由于这两种矿物的主要成分为CaO和SiO_2, 故它们的Al的溶出量可以忽略(可能是由杂质引入)。硅灰石具有硅酸盐单链结构[17], 其Si的溶出量略高于具有双链结构的阳起石。

对于两种非晶体钙源(粉煤灰和矿渣微粉), 二者的Si的溶出量介于硅灰石与钙长石之间, 而Al的溶出量高于晶体钙源, 粉煤灰的Si、Al溶出量均大于矿渣微粉。

粉煤灰与矿渣微粉中的玻璃体主要成分为硅铝酸盐, 在硅铝酸盐玻璃体中主要含有Si-O-Si和Si-O-Al, 同时还含有一定量的网络改变体化学键如Ca-O、Mg-O等。硅铝酸盐玻璃体在碱性条件下[18], 溶液中的水分子分解的H^+置换出硅铝酸盐玻璃体中的Ca^{2+}和Na^+, 随着Ca^{2+}和Na^+的不断溶出, 玻璃体的结构产生畸变, Ca^+被置换后对玻璃体的结构畸变

表5 三种具有框架结构的硅酸盐钙源的Si、Al溶出量的相关性分析

Table 5 Correlation analysis between dissolution of Si and Al from three calcium resources of silicate minerals with frame structure

Correlation *r* of Pearson	Si-dissolution	Al-dissolution
Si-dissolution	1	0.976
Al-dissolution	0.976	1

影响比 Na^+ 更大; 之后, 溶液中的 OH^- 开始进攻玻璃体中的Si-O-Si和Si-O-Al键, 由于Si-O-Al的稳定性较低, 更容易发生断裂[19], 部分的Si-O-Si键也会发生断裂, 造成了玻璃体结构的解聚, 释放出 $Si(OH)_4$ 和 $Al(OH)_3^-$ 单体。

从表4还可看出, 5种晶体钙源Ca的溶出量大于两种非晶体钙源。硅灰石的Ca溶出量最大, 其余依次为阳起石, 葡萄石, 符山石, 钙长石及两种非晶体钙源。

采用Pearson相关分析法对7种外加钙源Ca、Si、Al的溶出量之间的相关性进行了计算, 结果表明三者之间没有相关性, 如表6所示。

2.2 外加钙源对地聚合物抗压强度的影响

将7种外加钙源分别以20%和40%的掺量(质量分数, 下文同)与偏高岭土进行复掺, 制备地聚合物净浆试块, 其7 d和28 d龄期的抗压强度如图1所示。由图1可知, 外加钙源的种类与掺量对偏高岭土基地聚合物会产生不同程度的影响, 从整体上看, 外加钙源的掺入会导致最终抗压强度降低, 且7 d试样的抗压强度下降幅度大于28 d试样的抗压强度。

掺加两种非晶体钙源的试样, 其7 d和28 d抗压强度均较掺其余5种晶体钙源的试样高。掺非晶体钙源的7 d试样的抗压强度较基准值(MK基地聚合物)有所下降, 降幅最大为34.84%(以质量分数掺40%高钙粉煤灰的试样); 而28 d试样的抗压强度与基准值相当。试验表明, 两种非晶体钙源对MK基地聚合物强度的影响集中在早期; 对于5种晶体钙源, 7 d试样的抗压强度较基准值下降幅度较大, 其中硅灰石在40%掺量时降幅达46.03%; 28 d试样的抗压强度较基准值下降幅度较小, 降幅最大的仍为40%掺量时的硅灰石, 为27.59%。试验表明, 5种晶体钙源对MK基地聚合物早期和后期的强度均有影响, 但对早期强度的影响更大。

从整体上看, 当外加钙源的掺量为40%时, 7 d试样的抗压强度较20%掺量时有不同程度的下降。除硅灰石与阳起石以外, 外加钙源掺量对28 d试样的抗压强度影响不大。

表6 外加钙源中Ca、Si、Al的溶出量的相关性分析

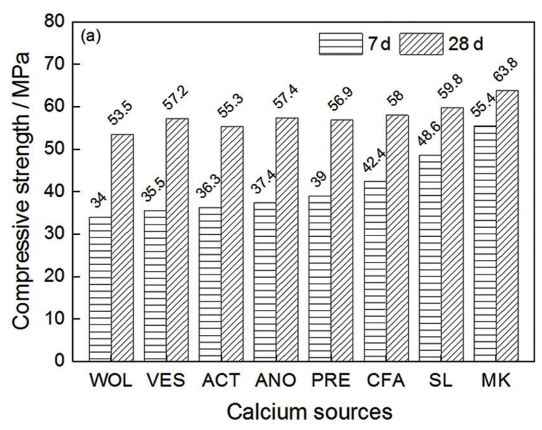
Table 6 Correlation analysis of dissolution of Ca, Si and Al from external calcium resources

Correlation *r* of Pearson	Ca-dissolution	Si-dissolution	Al-dissolution
Ca-dissolution	1	-0.472	-0.690
Si-dissolution	-0.472	1	0.645
Al-dissolution	-0.690	0.645	1

在两种非晶体钙源中, 矿渣微粉掺量对7 d试样的抗压强度影响最大, 40%掺量较20%掺量下降了20.78%; 而其28 d试样的抗压强度在40%掺量时略高于20%掺量的试样。在5种晶体钙源中, 7 d试样的抗压强度的降幅均在11%左右; 而硅灰石和阳起石28 d试样的抗压强度的降幅较大, 分别为13.46%和7.95%, 其余3种晶体钙源28 d试样的抗压强度降幅不大, 试验表明, 钙源的掺量对MK基地聚合物的早期强度有明显影响, 对后期强度影响不大。

采用Pearson相关分析法对7种外加钙源在NaOH溶液中的24 h溶出量与抗压强度的相关性进行分析。根据表6的结果, 外加钙源中Ca、Si、Al溶出量之间没有明显的相关性, 故仅对Ca溶出量与抗压强度的相关性进行分析, 分析结果见表7。

由表7可知, 外加钙源中Ca的24 h溶出量与7 d抗压强度之间存在较强的负相关性, 与28 d抗压强度之间存在很强的负相关性。即外加钙源中的Ca在地聚合反应初期的溶出量越大, MK基地聚合物



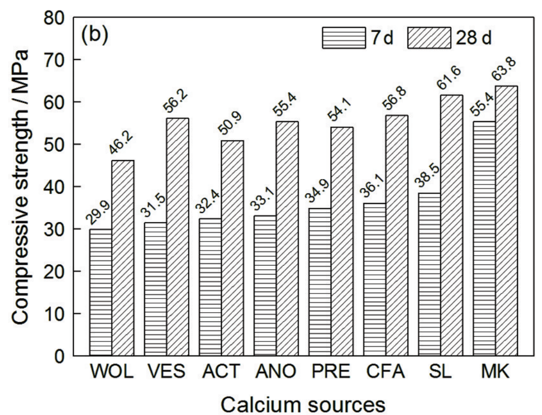


图1 外加钙源对MK基地聚合物抗压强度的影响

Fig.1 Effects of external calcium on the compressive strength of MK-based geopolymer. (a) 20% (mass fraction) external calcium, (b) 40% (mass fraction) external calcium

表7 外加钙源Ca的24 h溶出量与抗压强度的相关性分析

Table 7 Correlation analysis of the compressive strength and Ca dissolution from the external calcium dissolving for 24 h

Correlation *r* of Pearson	Compressive strength of 7 d		Compressive strength of 28 d	
	20% (mass fraction)	40% (mass fraction)	20% (mass fraction)	40% (mass fraction)
Ca-dissolution	-0.637	-0.739	-0.907	-0.898

的抗压强度越低。

2.3 外加钙源对地聚合反应影响的XRD分析

图2为掺有5种晶体钙源和两种非晶体钙源的MK基地聚合物的XRD图谱。

在各个掺有晶体钙源的地聚合物28 d样品中，除了原材料中未参与反应的锐钛矿，以及白云母、碳酸钙及在20°~40°的范围内的弥散峰，在各个样品中还出现了明显的钙源结晶峰，这说明在掺有晶体钙源的MK基地聚合物中，存在大量的未参与反应的原材料颗粒。与20%掺量的样品相比，40%掺量的样品中钙源的结晶峰更加明显。

掺有矿渣的MK基地聚合物28 d样品中，除了偏高岭土原材料中未参与反应的锐钛矿，在样品中出现了白云母和碳酸钙。白云母为MK基地聚合物中典型的反应产物，而碳酸钙则是由反应产物中的$Ca(OH)_2$与空气中的CO_2反应形成[5, 20]。在2θ为30°附近出现了水化硅酸钙(C-S-H)的特征峰。此外在2θ为20°~40°的范围内存在一个弥散峰，该弥散峰为碱铝硅酸盐(N-A-S-H)凝胶和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的特征峰。与20%矿渣掺量的样品相比(SL/(MK+SL)=0.2)，40%矿渣掺量的样品(SL/(MK+SL)=0.4)的结晶峰强度更弱，并且在20°~40°的范围内的弥散峰朝着更高的角度方向偏移。

与掺有矿渣的MK基地聚合物样品类似，以高钙粉煤灰为钙源的MK基地聚合物样品中，含有原料中未参与反应的锐钛矿、石英和莫来石，在30°附近出现了水化硅酸钙(C-S-H)的特征峰，此外在2θ为20°~40°的范围内的弥散峰为碱铝硅酸盐(N-A-S-H)凝胶和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的特征峰。

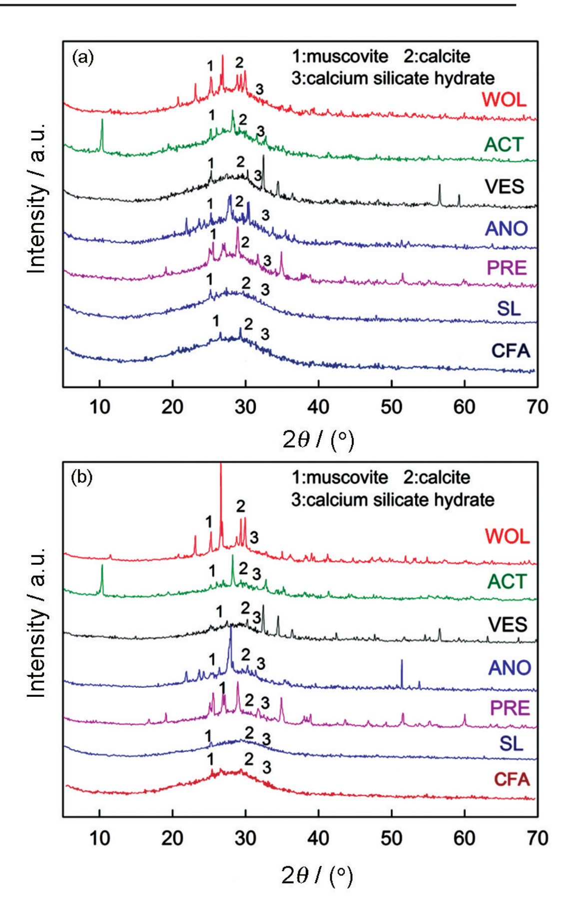


图2 含钙地聚合物的XRD图谱

Fig.2 XRD spectra of geopolymer samples with calcium resources at 28 d. (a) 20% (mass fraction) external calcium, (b) 40% (mass fraction) external calcium

2.4 钙对地聚合反应的影响机制

由上述试验结果，分析了Ca在地聚合物反应过程中的影响机制，如图3所示。

首先，原材料中的硅铝相与含钙相在碱性激发剂的作用下发生溶解，如图3a。硅铝相中的Si-O-Si和Si-O-Al键、含钙相中的Ca-O键在OH^-的作用下发生断裂，分别释放出$Si(OH)_4$单体、$Al(OH)^-_4$单体和Ca^{2+}。由于Si-O键、Al-O键和Ca-O键具有不同的稳定性，$Si(OH)_4$单体、$Al(OH)^-_4$单体和Ca^{2+}的溶出顺序有所不同。因键能较低，Ca-O会首先断裂从而释放出Ca^{2+}，随后是$Al(OH)^-_4$单体，最后溶出的是$Si(OH)_4$单体。

其次，部分Ca^{2+}会吸附液相中的OH^-形成低溶解度的$Ca(OH)_2$，同时降低液相的pH值。液相中的另一部分Ca^{2+}会与液相中的$Si(OH)_4$反应生成C-S-H凝胶。与此同时，在碱的作用下，液相中的$Si(OH)_4$单体、$Al(OH)^-_4$单体浓度迅速上升，Na^+分别与$Al(OH)^-_4$形成$NaAl(OH)_4$单聚体，与$^-OSi(OH)_3$、$^-OSi(OH)_2O^-$形成硅的单聚体、双聚体和三聚体，如图3b。

随后，这些硅氧四面体和铝氧四面体之间发生聚合反应，N-A-S-H凝胶的网状结构开始形成，但此时网状结构的聚合度还很低。随着反应的继续进行，更多的$Si(OH)_4$单体、$Al(OH)^-_4$单体被溶出。N-

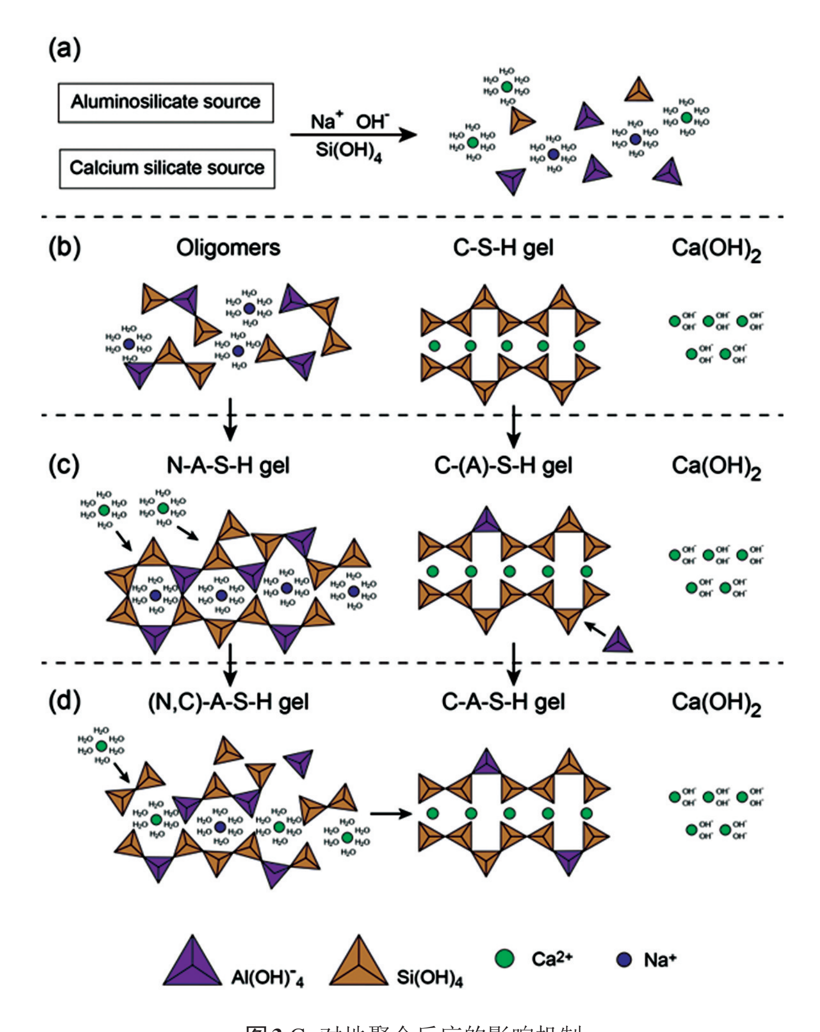


图3 Ca对地聚合反应的影响机制

Fig.3 Effects of calcium on the mechanism of geopolymer reaction

A-S-H凝胶的聚合度开始上升, 其三维网状结构开始形成, 如图3c。

由于此时地聚合物浆体已达初凝, 各种基团的可动性已经很小, 扩散作用开始控制地聚合反应的进行。在已达初凝状态的地聚合物中, 主要有N-A-S-H凝胶相、C-(A)-S-H凝胶相和$Ca(OH)_2$三种反应产物, 如图3c。

此时, 体系中剩余的Ca^{2+}会继续作用于N-A-S-H凝胶, Ca^{2+}通过离子交换作用置换掉N-A-S-H凝胶体系中的部分Na^+, N-A-S-H凝胶转变为(N, C)-A-S-H凝胶。由于Na^+与Ca^{2+}具有相似的离子半径与电负性, Ca^{2+}的离子交换作用并不会改变N-A-S-H凝胶体系的三维网状结构。体系中剩余的$Al(OH)^-_4$单体会与C-S-H凝胶发生相互作用, 取代C-S-H凝胶中部分桥硅氧四面体, 形成C-(A)-S-H凝胶, 如图3c。

最后, 若在地聚合反应的初期溶出了相当多的Ca^{2+}, 此时Ca^{2+}的强极化作用使得(N, C)-A-S-H凝胶中的Si-O-Al键断裂, 释放出$Al(OH)^-_4$单体, 这使得(N, C)-A-S-H的聚合度降低, 转变为较低聚合度的C-A-S-H凝胶; 同时, 这些$Al(OH)^-_4$单体还会继续作用于C-(A)-S-H凝胶将其转化为C-A-S-H凝胶, 如图3d。

3 结　论

1. 外加钙源中Si跟Al的溶出量之间存在很强的正相关性; 晶体钙源的硅酸盐结构对Si和Al的溶出有一定影响, 非晶体钙源的Si和Al溶出量与玻璃体的含量有关; 7种钙源的Ca与Si和Al的溶出量之间不存在相关性。

2. 外加钙源会降低地聚合物体系的抗压强度, 试样的7 d抗压强度下降幅度大于28 d抗压强度; 非晶体钙源的抗压强度均大于晶体钙源; 外加钙源中Ca的24 h溶出量与7 d抗压强度之间存在较强的负相关性, 与28 d抗压强度之间存在很强的负相关性。说明钙源对MK基地聚合物强度的影响集中在早期。掺杂非晶体钙源的样品中存在白云母、氢氧化钙和水化硅酸钙等反应产物。掺杂晶体钙源的样品的反应程度较非晶体钙源低。

参 考 文 献

1 C. K. Yip, J. S. J. Van Deventer, Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder, J. Mater. Sci., **38**(18), 3851(2003)

2 C. K. Yip, G. C. Lukey, J. S. J. Dean, Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials, Ceram. Trans., **153**, 187(2004)

3 T. W. Cheng, J. P. Chiu, Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag, Minerals Engineering, **16**(3), 205(2003)

4 S. A. Bernal, E. D. Rodríguez, R. M. de Gutiérrez, M. Gordillo, J. L. Provis, Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends, J. Mater. Sci., **46**(16), 5477(2011)

5 S. A. Bernal, J. L. Provis, V. Rose, R.M. de Gutiérrez, High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders, J. Am. Ceram. Soc, **96**(6), 1951(2013)

6 S. Alonso, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, Mater. Lett., **47**(1), 55(2001)

7 S. Alonso, A. Palomo, Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures, Cem. Concr. Res., **31**(1), 25(2001)

8 M. L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, J. Am. Ceram. Soc., **85**(1), 225(2002)

9 C. K. Yip, J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, Cem. Concr. Com., **30**(10), 979(2008)

10 C. K.Yip, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, Cem. Concr. Res., **35**(9), 1688(2005)

11 C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, Cem. Concr. Res., **38**(4), 554(2008)

12 J. L. Provis, J. S. J. Van Deventer, Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modeling, Chemical Engineering Science, **62**(9), 2318(2007)

13 J. S. J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. J. Hazard. Mater., **139**(3), 506(2007)

14 H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, **59**(3), 247(2000)

15 H. Xu, J. S. J. van Deventer, Effect of source materials on geopolymerization, Industrial and Engineering Chemistry Research, **42**(8), 1698(2003)

16 E. H. Oelkers, J. Schott, J. L. Devidal, The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions, Geochim. Cosmochim. Acta., **58**(9), 2011(1994)

17 S. V. Golubev, O. S. Pokrovsky, J. Schott, Experimental determination of the effect of dissolved CO_2 on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 °C, Chem. Geolo., **217**(3), 227(2005)

18 P. Duxson, J. L. Provis, Designing precursors for geopolymer cements, J. Am. Ceram. Soc, **91**(12), 3864(2008)

19 Y. Xiao, A. C. Lasaga, Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution: $H^+(H_3O^+)$ catalysis, Geochim. Cosmochim. Acta., **58**(24), 5379(1994)

20 A. Allahverdi, M. Mahinroosta, Mechanical activation of chemically activated high phosphorous slag content cement, J. Powder Technol., **245**, 182(2013)